Zur Kenntnis

der

ungesättigten Amine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

von der

philosophischen Facultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

genehmigt und nebst den beigefügten Thesen

öffentlich zu verteidigen

am 7. Juni 1893

von

Theodor Posner

aus Berlin.

Opponenten:

Herr cand. techn. W. Trantofsky.
» cand. med. H. Gösche.
» Dr. phil. G. Pinkus.

Berlin 1893.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade)

Stallschreiberstr. 45-46.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0257

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

Die Zahl der bekannten ungesättigten Amine ist bisher sehr gering. So sind Amine, welche ein ungesättigtes Radikal von mehr als fünf Kohlenstoffatomen enthalten, überhaupt noch nicht bekannt, denn die einzige Angabe, die sich über ein solches, das Styrylamin, in der Litteratur findet, ist, wie später noch näher besprochen werden wird, unrichtig. Die Ursache unserer mangelhaften Kenntnis in dieser Körperklasse ist wohl darin zu suchen, dass die gebräuchlichen Darstellungsmethoden der Amine meist versagen, wenn es sich um ungesättigte Verbindungen handelt.

In den letzten Jahren sind nun von Gabriel und dessen Schülern Umlagerungen aufgefunden worden, welche zu eigentümlichen Ringbildungen geführt haben. Es schien daher von Interesse, das Verhalten eines ungesättigten Amins mit grösserem Kohlenstoffkomplex, womöglich aus der aromatischen Gruppe, zu studieren, nicht nur, um die Reihe der ungesättigten Amine zu vervollständigen, sondern auch, um zu prüfen, ob es der oben erwähnten Umlagerung fähig wäre.

Es scheint zweckmässig zu sein, an dieser Stelle zunächst eine kurze Uebersicht derjenigen Methoden zur Darstellung der Amine zu geben, welche für die Bereitung der ungesättigten Basen in Betracht kommen.

Da hier die sekundären und tertiären Basen von geringerem Interesse sind, soll im Folgenden hauptsächlich von den primären Aminen die Rede sein.

Von den älteren Methoden sind es wesentlich zwei, welche zur Darstellung ungesättigter Amine geeignet sind. Die erste derselben ist die Destillation der Isocyansäureester mit Kalilauge, welche zuerst im Jahre 1848 von Würtz angegeben worden ist. Die zweite Methode ist die von Hofmann im Jahre 1849 aufgefundene, welche durch Erhitzen der Halogenverbindungen der betreffenden Radikale mit Ammoniak ein Gemisch von primärer, sekundärer, tertiärer und selbst quaternärer Base liefert. Da bei dieser Methode die Menge der gebildeten primären Base im Allgemeinen um so geringer ist, je komplizierter das Alkoholradikal wird, so ist dieselbe für höhere Amine kaum noch anwendbar. Die übrigen älteren Methoden sind für die Darstellung ungesättigter Amine nicht geeignet, da bei ihnen Reagentien zur Verwendung gelangen, welche von den ungesättigten Radikalen mit grosser Leichtigkeit angelagert werden, wie z. B. nascierender Wasserstoff und Brom. Erst in neuerer Zeit ist von Gabriel[1]) eine neue Methode zur Darstellung primärer Amine angegeben worden, welche auch für ungesättigte Verbindungen mit Erfolg anwendbar ist. Dieselbe besteht darin, dass die Halogenverbindungen der betreffenden Radikale durch Erhitzen mit Phtalimidkalium zunächst unter Austritt von Halogenkalium ein Phtalimidderivat geben. Diese Verbindung lässt sich dann entweder mit Salzsäure direkt in das Chlorhydrat des Amins und Phtalsäure spalten, oder sie giebt mit Alkali das

[1]) Ber. XX, pag. 2224.

Salz einer substituirten Phtalaminsäure, welche dann mit Salzsäure das Amin liefert.

Diese Methode gab auch im vorliegenden Falle die besten Resultate.

Von den ungesättigten Aminen sind bisher die folgenden bekannt.

Das niedrigste Glied der Reihe, das Vinylamin, wird zuerst von Hofmann[1]) erwähnt. Derselbe bekam bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylenbromid ein basisches Oel, welches beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff und Sublimat Senfölgeruch gab. Hofmann hielt dasselbe für Vinylamin, konnte es jedoch aus Mangel an Material weder näher untersuchen, noch identifizieren. Hofmann's Versuch, Vinylbromid direkt mit Ammoniak umzusetzen, ergab kein Resultat. Mit Sicherheit wurde das Vinylamin erst von Gabriel[2]) durch Einwirkung von Silberoxyd oder Kalilauge auf β-Bromäthylamin erhalten. Versuche, nach der Gabriel'schen Methode das Vinylamin durch direkte Einwirkung von Vinylbromid auf Phtalimidkalium zu erhalten, führten zu keinem Resultat[3]), da diese Reaction im Allgemeinen nur dann einzutreten scheint, wenn das Halogen an einer CH_2-Gruppe steht[4]).

Das nächst höhere ungesättigte Amin, das Allylamin war das erste, welches überhaupt dargestellt worden ist. Dasselbe wurde zuerst von Cahours und Hofmann[5]) durch Kochen von Allylisocyanat mit Kali-

[1]) Ber. VII, pag. 515.
[2]) Ber. XXI, pag. 1049 und 2664.
[3]) Privatmittheilung des Hrn. Prof. Gabriel.
[4]) Ber. XXIV, pag. 3105.
[5]) Ann. 102, pag. 301.

lauge, sowie neben den mehrfach substituierten Aminbasen durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodallyl erhalten.

Das folgende Homologe, ein Crotonylamin, entsteht nach Hofmann[1]) bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Butylenbromid, wurde aber auch nur in so geringen Mengen erhalten, dass es nicht näher untersucht werden konnte. Eine direkte Einwirkung von Ammoniak auf Crotonylbromid findet nicht statt.

Ausserdem erhielt Schindler[2]) durch Reduction von Crotonaldoxim ein Crotonylamin. Es muss dahingestellt bleiben, ob dasselbe mit dem von Hofmann erhaltenen identisch ist.

Ein Crotonylamin ist auch in allerletzter Zeit von Luchmann[3]) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus γ-Chlorbutylamin erhalten worden.

Ausserdem ist nur noch ein Valerylamin bekannt, das von Würtz[4]) durch Einwirkung von Ammoniak auf Amylglycol erhalten worden ist.

Ein ungesättigtes Amin der aromatischen Reihe war bisher nicht bekannt. Die Angaben von Ramdohr[5]) über das freie Styrylamin sind falsch. Allerdings hat er das Platindoppelsalz desselben in Händen gehabt.

Das Studium der ungesättigten Amine hat dadurch an Interesse gewonnen, dass in letzter Zeit von Gabriel Umlagerungen der Thioharnstoffe mit unge-

[1]) Ber. VII, pag. 515 und XII, pag. 992.

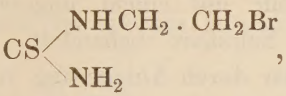
[2]) Monatsh. f. Ch. 12, pag. 410.

[3]) Privatmittheilung des Hrn. Luchmann aus einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit.

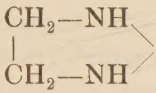
[4]) Ann. Supplm. 7, pag. 89.

[5]) Zeitschr. f. Pharmacie 1858, pag. 128.

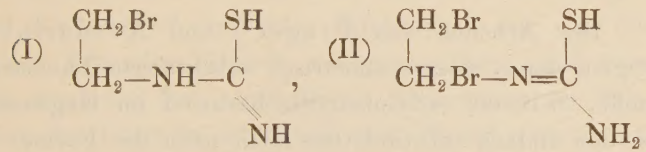
sättigten Radikalen beobachtet worden sind, welche zu Thiazolin- bezw. Penthiazolinderivaten führen. Zuerst wurde eine solche Umlagerung beim Bromäthylthioharnstoff [1]) beobachtet. Bei der Darstellung desselben wurde nämlich nicht der erwartete bromhaltige Thioharnstoff



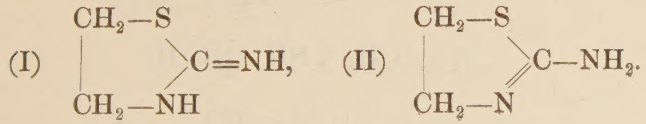
sondern das Bromhydrat einer Base erhalten, welche nur durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus demselben unter Bildung eines Ringes entstanden sein konnte. Der erhaltene Körper unterscheidet sich ganz scharf von dem von Hofmann [2]) dargestellten Aethylenthioharnstoff



der zuerst in Frage kam. Die Oxydation ergab, dass die Base ein Thiazolinderivat ist. Der Thioharnstoff hatte demnach im Sinne einer der beiden Pseudoformen



reagiert, so dass die entstehende Base nach einer der beiden folgenden Formeln zusammengesetzt ist:



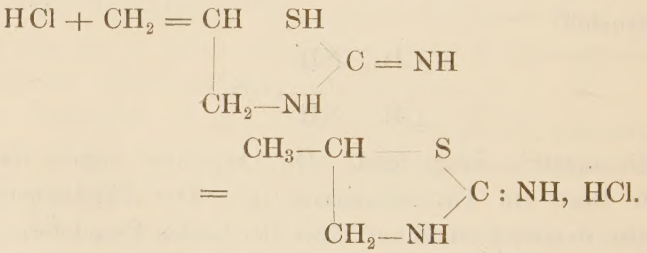
---

[1]) Ber. XXII, pag. 1140.

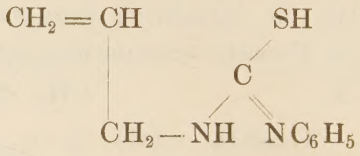
[2]) Ber. V, pag. 242.

Die weitere Untersuchung ergab dann, dass die Formel I dem Verhalten der Base am besten entspricht.

Etwas später fand dann Gabriel[1]), dass man zu Basen entsprechender Constitution auch gelangt, wenn man Thioharnstoffe mit einem ungesättigten Radikal mit rauchender Salzsäure behandelt. Es bildet sich hierbei intermediär durch Anlagerung von Salzsäure ein chlorhaltiger Thioharnstoff, der aber ebenso wie der Bromäthylthioharnstoff unter Bildung eines Ringes sofort Halogenwasserstoff wieder abspaltet. So erhält man aus Allylthioharnstoff mit rauchender Salzsäure das β-Methyl-α-imidothiazolin:

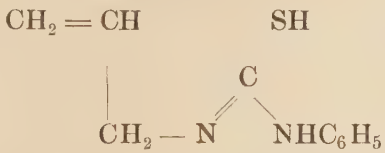


Die Arbeiten von Prager[2]) und Avenarius[3]) zeigten dann, dass symmetrisch substituierte Thioharnstoffe, z. B. der Allylphenylthioharnstoff im Gegensatz zu den einfach substituierten nicht nach der Formel

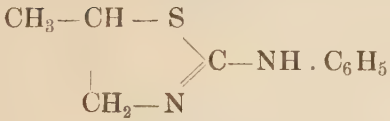


[1]) Ber. XXII, pag. 2984.
[2]) Ber. XXII, pag. 2991.
[3]) Ber. XXIV, pag. 266.

sondern im Sinne der anderen Pseudoform:

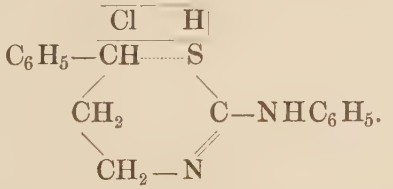


reagieren, so dass der hieraus entstehenden Base die Formel

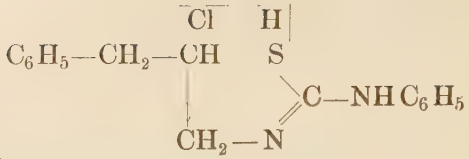


zuzuschreiben ist.

Die vorliegende Arbeit behandelt das Styrylamin, das erste bekannte ungesättigte Amin der aromatischen Reihe, sowie das Distyrylamin und Tristyrylamin. Im Anschluss hieran prüfte ich das Verhalten des aus dem Styrylamin erhältlichen Styrylphenylthioharnstoffs in Bezug auf die erwähnten Umlagerungen und erhielt hierbei in der That eine Base, der nach den von Prager und Avenarius gemachten Erfahrungen nur eine der beiden folgenden Formeln zukommen kann, und zwar gilt, wenn bei der intermediären Anlagerung der Salzsäure das Chlor in α-Stellung zum Phenyl getreten ist, die Formel:



Hatte sich das Chlor in β-Stellung zum Phenyl angelagert, so ist die Formel



die richtige.

Zwischen diesen beiden Formeln konnte nicht entschieden werden, da die Spaltungs- und Oxydationsversuche zu keinem Resultat führten.

Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterialien.

Styrylbromid und -chlorid.

Styrylbromid, $C_6H_5CH:CH.CH_2Br$. Für die Darstellung des Styrylbromids wurde die von Michaelis und Claessen[1]) angegebene Methode angewandt. 5 g Zimmtalkohol werden mit 25 ccm einer Bromwasserstoffsäure vom Vol.-Gew. 1,49 etwa $^3/_4$ Stunden gekocht. Das Styrylbromid wurde als eine fast schwarze, über der Säure schwimmende Flüssigkeit erhalten, welche weder für sich noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig ist, und daher in diesem Zustand angewandt werden musste. Dieselbe wird durch Ausschütteln mit Sodalösung und dann mit Wasser von der anhaftenden Bromwasserstoffsäure befreit und schliesslich mit Chlorcalcium getrocknet. Da das Styrylbromid sich nicht durch Destillation reinigen lässt, mussten die Verunreinigungen vermieden werden, welche dadurch entstehen können, dass die Bromwasserstoffsäure den Korkverschluss stark angreift. Die Operation wurde daher in einem Siedekolben ausgeführt, an welchen seitlich ein etwa 1,5 Meter langes Rohr eingeschmolzen war. Dieses

[1]) Ber. XXII, pag. 2239.

wurde senkrecht nach oben gebogen und diente als Rückflusskühler. In Folge dieser Einrichtung blieb der Korkverschluss sehr lange unangegriffen.

Styrylchlorid, $C_6H_5CH:CH.CH_2Cl$. Da im weiteren Verlauf der Arbeit das Styrylbromid sehr unreine Produkte in sehr schlechter Ausbeute lieferte, wandte ich später an Stelle desselben das Chlorid mit bedeutend besserem Erfolge an. Dasselbe erhält man nach der von Ramdohr[1]) vorgeschriebenen Methode durch Zuleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas zu krystallisiertem Zimmtalkohol als ein weingelbes Oel, das ebenso wie das Bromid gereinigt wird, da auch diese Verbindung selbst im Vakuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

2. Styrylphtalimid,

$$C_6H_5CH:CH.CH_2N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4.$$

Styrylbromid oder weit zweckmässiger Styrylchlorid wurde mit der äquivalenten Menge Phtalimidkalium innig gemischt, und das Gemenge mehrere Stunden lang im Schwefelsäurebad auf 160° erhitzt, bis eine Probe der dickflüssigen Masse beim Erkalten völlig erstarrte. Das Reactionsprodukt wird zerkleinert, zur Entfernung des Brom- oder Chlorkaliums mit Wasser ausgekocht und aus wenig verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure von 90 pCt. umkrystallisiert. Dann befreit man die Substanz durch Verreiben mit kalter verdünnter Natronlauge von Phtalimid, das immer nebenher entsteht, und krystallisiert schliesslich noch einmal um. Man erhält den Körper in weissen kleinen Nadeln

[1]) Zeitschr. f. Pharm. 1858, pag. 120.

vom Schmelzpunkt 153°, welche sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig besonders in der Siedehitze löslich sind.

Wie die Analyse zeigt, ist die gewünschte Reaktion

$$C_6H_5CH:CH.CH_2Br + C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NK$$
$$= C_6H_5CH:CH.CH_2.N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + KBr$$

erfolgt.

Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1622 g Substanz lieferten 0,4635 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

II. 0,2078 g Substanz lieferten bei 25° und 761,2 mm Barometerstand 10,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C 77,56	77,92	—	pCt.
H 4,94	5,19	—	»
N 5,32	—	5,69	»

3. Styrylphtalaminsäure,

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.NH.CH_2.CH:CH.C_6H_5\\COOH.\end{matrix}$$

5 g Styrylphtalimid werden mit etwa 12 ccm zehnprocentiger Kalilauge (etwas mehr als 1 Mol. Kaliumhydrat) erwärmt, bis Alles gelöst ist. Es bildet sich hierbei das Kaliumsalz der Styrylphtalaminsäure:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NCH_2CH:CH.C_6H_5 + KOH$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix}CO.NHCH_2CH:CHC_6H_5\\COOK.\end{matrix}$$

Bei Zusatz von Salzsäure fällt die freie Säure zunächst als ein zäher Schleim aus, der aber bei län-

gerem Stehen zu einer hartkörnigen Masse erstarrt. Dieselbe wurde durch wiederholtes Lösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Die aus heissem Benzol für die Stickstoffbestimmung umkrystallisierte Säure zeigte den Schmelzpunkt 132°. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und heissem Benzol.

Die Verbrennung ergab bei 0,2384 g angewandter Substanz bei 24° und 756,5 mm Barometerstand 11,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_3$	Gefunden
N 4,95	5,37 pCt.

Silbersalz. Die Säure wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert und bis zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt. Bei Zusatz von Silbernitrat fällt dann das Salz als flockiger weisser Niederschlag, der sich am Licht bräunt, und der direkt zur Silberbestimmung verwendet wurde.

Die Bestimmung ergab:

0,1990 g Substanz lieferten 0,0554 g Silber.

Berechnet für $C_{17}H_{14}NO_3Ag$	Gefunden
Ag 27,83	27,84 pCt.

4. Styrylamin,

$C_6H_5CH : CH . CH_2NH_2$.

Aus Styrylphtalaminsäure.

Die Styrylphtalaminsäure wird mit reichlich der zehnfachen Menge concentrierter Salzsäure mehrere Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Styrylphtalaminsäure sollte sich hierbei nach folgender Gleichung in Phtalsäure und Styrylaminchlorhydrat spalten:

$$C_6H_5CH:CHCH_2NHCOC_6H_4COOH + H_2O + HCl$$
$$= C_6H_5CH:CH.CH_2NH_2,\ HCl + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Nach Beendigung der Operation ist die körnige Styrylphtalaminsäure völlig verschwunden, dagegen hat sich ein lockerer krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Dieser war zum Theil in Ammoniak löslich. Die ammoniakalische Lösung wurde mit Salzsäure gefällt, und der Niederschlag als Phtalsäure charakterisiert. Der in Ammoniak unlösliche Theil zeigte nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 153° und war demnach zurückgebildetes Styrylphtalimid. Von der angewandten Styrylphtalaminsäure reagieren nämlich nur etwa 60 pCt. im Sinne obiger Gleichung, während der Rest in Styrylphtalimid zurückverwandelt wird. Eine derartige Rückbildung des Imids aus der Aminsäure ist bereits mehrfach [1]) beobachtet worden. Die vom Niederschlag abfiltrierte salzsaure Flüssigkeit wird zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt das Styrylaminchlorhydrat, gemischt mit etwas Phtalsäure. Um es von dieser zu trennen, wird es in möglichst wenig kaltem Wasser gelöst und von der viel schwerer löslichen Phtalsäure abfiltriert. Dies wird, wenn nöthig, noch einmal wiederholt. Alle Versuche, das Styrylphtalimid durch Erhitzen mit Salzsäure oder Eisessig und Salzsäure im Einschlussrohr direkt zu spalten, führten zu keinem Resultat. Es wurde zwar stets Phtalsäure abgespalten, doch lagerte das Styrylaminchlorhydrat als ungesättigte Verbindung Salzsäure an, und es wurden nur harzige Produkte erhalten.

[1]) Ber. XXII, pag. 3256.

Aus Styrylbromid und Ammoniak.

Ich versuchte auch, zur Darstellung des Styrylamins den von Ramdohr [1]) angegebenen Weg einzuschlagen. Man erhitzt Styrylbromid oder besser Styrylchlorid mit dem zehnfachen Volumen alkoholischen Ammoniaks im Einschlussrohr drei Tage lang auf 100°. Der Rohrinhalt wurde zunächst auf dem Wasserbade bis zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt, dann angesäuert und bis zur Verjagung des Alkohols weiter erhitzt. Bei Anwendung des Styrylbromids schieden sich hierbei grosse Quantitäten eines dunkelbraunen Harzes aus, und die Ausbeuten an Styrylaminchlorhydrat waren so schlecht, dass diese Methode nach kurzer Zeit wieder aufgegeben werden musste. Etwas besser waren die Resultate bei Anwendung von Styrylchlorid, doch waren auch hier die Ausbeuten sehr schlecht, da zum grossen Theil die sekundäre und tertiäre Aminbase gebildet wird, welche beide merkwürdigerweise von Ramdohr völlig übersehen worden sind. Der beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhalts zurückbleibende Rückstand löst sich nämlich in kaltem Wasser nur zum kleinsten Theile. Aus dieser Lösung krystallisiert beim Eindampfen Styrylaminchlorhydrat. Der in kaltem Wasser nicht lösliche, wenig gefärbte, aber etwas verschmierte Rest besteht in einem Gemisch der Chlorhydrate des sekundären und tertiären Styrylamins, etwas verunreinigt durch schmierige Nebenprodukte. Am praktischsten erwies es sich, den ganzen beim Eindampfen des angesäuerten Rohrinhalts hinterbleibenden Rückstand in einem grossen Schütteltrichter mit gleichen Theilen möglichst kalten Wassers und Aethers längere Zeit

[1]) Zeitschr. f. Pharm. 1858, pag. 128.

heftig zu schütteln. Hierbei löst der Aether die schmierigen Produkte, und es gelingt so, das Styrylaminchlorhydrat ohne Verlust in die wässrige Lösung zu bringen, während sich zwischen beiden Flüssigkeitsschichten die in kaltem Wasser und in Aether unlöslichen Salze des Di- und Tristyrylamins als schneeweisses krystallinisches Pulver ausscheiden. Nach dem Absaugen der beiden Flüssigkeitsschichten, wurden diese im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Lösung zur Trockne eingedampft. Die Trennung und die Eigenschaften, sowie einige Derivate der sekundären und tertiären Base sollen am Schluss der Arbeit beschrieben werden. Ramdohr hat das gesammte Reaktionsprodukt in Wasser, also unter Anwendung von Wärme in Lösung gebracht, muss also, als er auskrystallisieren liess, ein Gemenge der Chlorhydrate der drei Basen erhalten haben; da aber allein die primäre Base mit Platinchlorid einen Niederschlag giebt, so ist es begreiflich, dass Ramdohr das Platindoppelsalz, das einzige von ihm untersuchte Derivat des Styrylamins, rein gewonnen hat.

Als beste Methode zur Darstellung des primären Styrylamins erwies sich die Umsetzung des Styrylchlorids mit Phtalimidkalium und Umwandlung des Reaktionsproduktes auf die vorherbeschriebene Weise in die Aminsäure und schliesslich in das Amin. Man erhält hierbei nahezu die doppelte Menge, als wenn man das Bromid zur Umsetzung anwendet.

Eigenschaften des Styrylamins.

Eine sehr concentrierte Lösung des Styrylaminchlorhydrats wurde im Reagierglas mit festem Kali versetzt. Es scheidet sich hierbei ein braunes Oel aus.

Die wässrige Schicht entfernt man mittelst einer Pipette und erwärmt dann mit festem Kali, welches die letzten Mengen des Wassers aufnimmt und beim Erkalten erstarrt. Die Oelschicht wird abgegossen; sie besteht aus Styrylamin. Destilliert bildet es eine fast wasserhelle ölige Flüssigkeit, welche dem Benzylamin ähnlich riecht. Dieselbe siedet unter einem Druck von 775 mm unzersetzt bei 235—237° und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Styrylamin zieht an der Luft mit grosser Begierde Kohlensäure an. Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte daher auch zu niedrige Zahlen. Es ist hiernach leicht zu verstehen, dass Ramdohr beim langsamen Verdunsten einer ätherischen Styrylaminlösung Krystalle erhalten hat; sie bestanden offenbar aus Styrylaminkarbonat, welches er fälschlich für die freie Base angesehen hat.

Salze des Styrylamins.

Das Chlorhydrat,

$$C_6H_5CH:CH.CH_2NH_2,\ HCl,$$

ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Es krystallisiert in schneeweissen seidenglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 210°.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,3036 g Substanz lieferten 0,2543 g AgCl.

Berechnet für $C_9H_{12}NCl$	Gefunden
Cl 20,94	20,72 pCt.

Das Pikrat,

$$C_6H_5CH:CHCH_2NH_2,\ C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

fällt als krystallinischer Niederschlag, ist schwerlöslich in Wasser und schmilzt bei 173°.

Die Analyse ergab:

I. 0,1270 g Substanz lieferten 0,2297 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

II. 0,2084 g Substanz lieferten 0,3797 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

III. 0,1322 g Substanz lieferten bei 21,5° und 757,7 mm Barometerstand 17,6 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{14}N_4O_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C 49,72	49,33	49,69	—	pCt.
H 3,87	4,42	4,28	—	»
N 15,47	—	—	15,15	»

Das Chloroplatinat,

$(C_6H_5CH : CH : CH_2NH_3)_2PtCl_6$

fällt aus der Lösung des salzsauren Amins mit Platinchlorid als ein schwerlöslicher eigelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 205—207°.

Die Platinbestimmung ergab:

0,1568 g Substanz hinterliessen 0,0447 g Pt.

Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 28,79	28,51 pCt.

5. Styrylbenzamid,

$C_6H_5CH : CH . CH_2NH . CO . C_6H_5$.

Man löst 1 g salzsaures Styrylamin in der zehnfachen Menge Wasser und setzt 0,8 g Benzoylchlorid und überschüssige Natronlauge hinzu. Darauf wird das Gemisch stark geschüttelt, bis der Geruch des Benzoylchlorids völlig verschwunden ist. Das Amid scheidet sich zunächst in fast farblosen Oeltropfen aus, die aber bei längerem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarren. Der Körper wird durch Umkrystallisieren

aus absolutem Alkohol gereinigt und hat dann den Schmelzpunkt 94—95°.

Die Verbrennung ergab:

I. 0,1715 g Substanz lieferten 0,5072 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.

II. 0,1220 g Substanz lieferten bei 22,5° und 755,2 mm Barometerstand 6,7 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$	Gefunden I.	II.	
C	81,01	80,66	—	pCt.
H	6,32	6,76	—	»
N	5,90	—	6,19	»

6. Styrylphenylthioharnstoff,

$$CS\begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \\ NH \cdot C_6H_5 \end{cases}$$

Salzsaures Styrylamin wird in Wasser gelöst, die Base mit Alkali in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Zu der ätherischen Lösung setzt man tropfenweise die berechnete Menge (1 Mol.) Phenylsenföl. Es findet unter starker Wärmentwicklung eine Reaktion im Sinne folgender Gleichung statt:

$$C_6H_5CH : CHCH_2NH_2 + CSNC_6H_5 = C_6H_5CH : CH \cdot CH_2NH \cdot CS \cdot NHC_6H_5.$$

Nach dem Erkalten und Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Thioharnstoff zuweilen krystallinisch, zuweilen als zähe Flüssigkeit, die manchmal erst nach mehreren Tagen erstarrt. Der Körper wird aus absolutem Alkohol oder besser aus einem Gemisch von Essigester und Ligroïn umkrystallisiert und bildet dann schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 116—118°,

die in Wasser und Aether sehr schwer, in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

Die Analyse ergab:

I. 0,2625 g Substanz lieferten 0,6900 g CO_2 und 0,1474 g H_2O.

II. 0,2841 g Substanz lieferten bei 13,5° und 757,6 mm Barometerstand 24,9 mm feuchten Stickstoff.

III. 0,1806 g Substanz lieferten 0,1632 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	71,64	71,69	—	—	pCt.
H	5,96	6,23	—	—	»
N	10,45	—	10,34	—	»
S	11,94	—	—	12,43	»

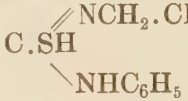
Es wurde auch versucht, Methyl-, Aethyl- und Allylsenföl an das Styrylamin zu addieren. In allen Fällen trat die Reaktion ein, was sich durch starke Wärmeentwicklung kundgab, doch wurden als Reaktionsprodukte stets nur harzige Massen erhalten, die auch nach monatelangem Stehen und bei einer Winterkälte von mehr als 20° keine Spur von Krystallisation zeigten.

Schliesslich wurde salzsaures Styrylamin mit der berechneten Menge Rhodankalium in wässriger Lösung eingedampft, um den Styrylthioharnstoff zu erhalten, doch fanden sich im Rückstand beide Substanzen unverändert vor.

7. Umlagerung des Styrylphenylthioharnstoffs.

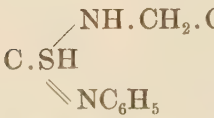
5 g Styrylphenylthioharnstoff wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure drei Stunden lang im Einschlussrohr auf 100° erhitzt.

Es war vorauszusehen, dass der Thioharnstoff, wie dies in analogen Fällen[1]) beobachtet worden ist, im Sinne seiner Pseudoform reagieren, und zwar intermediär im Styrylrest Chlorwassersoff anlagern würde, um dann sofort das angelagerte Chlor mit dem am Schwefel stehenden Wasserstoff unter Bildung eines Ringes wieder abzuspalten. Da für die Pseudoform des Styrylphenylthioharnstoffs zwei Formeln



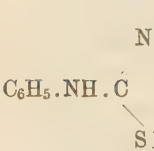
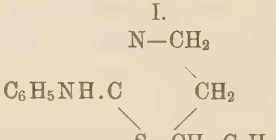
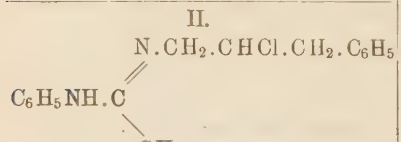
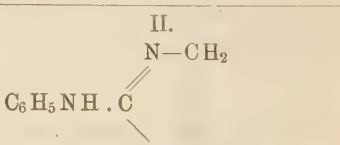
(I)

und



(II)

möglich sind, und in jedem dieser beiden Fälle die intermediäre Chlorwasserstoffanlagerung das Chlor in α- oder β-Stellung zum Phenyl stellen kann, so sind für die Ringbildung folgende vier Möglichkeiten vorhanden:

Anlagerungsproduct.	Resultierende Base.
I.  Pseudoform I und α-Stellung des Chlor.	I.  γ-Phenyl-μ-anilidopenthiazolin.
II.  Pseudoform I und β-Stellung des Chlor.	II.  β-Benzyl-μ-anilidothiazolin.

[1]) Siehe Einleitung.

Anlagerungsproduct.	Resultierende Base.
III.	III.
$NH.CH_2.CH_2.CHCl.C_6H_5$	$NH-CH_2$
$C_6H_5N=C$ $\diagdown$ SH	$C_6H_5N=C \quad CH_2$ $\diagdown \quad /$ $S-CH-C_6H_5$
Pseudoform II und α-Stellung des Chlor.	γ-Phenyl-μ-phenylimidopenthiazolidin.
IV.	IV.
$NH.CH_2.CHCl.CH_2.C_6H_5$	$NH-CH_2$
$C_6H_5N=C$ $\diagdown$ SH	$C_6H_5N=C$ $\diagdown \quad \quad \vert$ $S-CH$ $\diagdown$ $CH_2C_6H_5$
Pseudoform II und β-Stellung des Chlor.	β-Benzyl-μ-phenylimidothiazolidin.

Nach den Erfahrungen, welche Prager und Avenarius in den in der Einleitung citierten Arbeiten über die Umlagerung symmetrisch substituierter Thioharnstoffe gemacht haben, kommen die beiden letzteren Formeln in Wegfall, so dass die resultierende Base nach der von Hantzsch angegebenen Nomenklatur entweder

β-Benzyl-*μ*-anilidothiazolin

oder

γ-Phenyl-μ-anilidopenthiazolin

ist. Zwischen diesen beiden Formeln konnte leider nicht entschieden werden, da die Spaltungs- und Oxydationsversuche zu keinem Ergebnis führten. Die Base soll daher, entsprechend der von Gabriel[1]) gewählten Benennung, mit

Styrylphenyl-ψ-thioharnstoff

bezeichnet werden.

[1]) Ber. XXII, pag. 1140.

War die erwartete Umlagerung eingetreten, so musste in jedem Falle das Reaktionsprodukt im Gegensatz zu dem angewandten Styrylphenylthioharnstoff eine Base sein.

Der gesammte Rohrinhalt, der ausser der salzsauren Flüssigkeit in einem dicken gelbbraunen Oel bestand, wurde in sehr viel heissem Wasser in Lösung gebracht und nach der Filtration mit Alkali versetzt. In der That fiel hierbei eine reichliche Menge einer Base als weisser flockiger Niederschlag zu Boden. Derselbe krystallisiert aus siedendem Alkohol oder besser aus Amylalkohol in sehr schön ausgebildeten farblosen Prismen, die bei 205° schmelzen, unlöslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in Alkohol sind.

Die Analyse ergab die erwartete Isomerie mit dem Styrylphenylthioharnstoff. Da der Körper ausserordentlich widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel ist, lieferten die nach der Carius'schen Methode gemachten Schwefelbestimmungen um circa $^1/_3$ zu niedrige Zahlen. Die Oxydation wurde daher durch Schmelzen und Glühen mit einem Gemenge von 5 Theilen Soda und 1 Theil Kaliumchlorat bewirkt.

Die Analyse ergab:

I. 0,2171 g Substanz lieferten 0,5709 g CO_2 und 0,1229 g H_2O.

II. 0,2030 g Substanz lieferten bei 23° und 754,5 mm Barometerstand 18,0 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,1896 g Substanz lieferten 0,1615 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S$		Gefunden I.	II.	III.	
C	71,64	71,72	—	—	pCt.
H	5,96	6,29	—	—	»
N	10,45	—	9,98	—	»
S	11,94	—	—	11,70	»

Salze des Styrylphenyl-ψ-thioharnstoffs.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat krystallisieren nicht. Dieselben sind in Wasser ziemlich schwer, in nicht sehr verdünnten Säuren fast garnicht löslich. Aus wässriger Lösung scheiden sich daher beide Salze bei Zusatz von Säure als ein hellbraunes Oel aus. Mit Pikrinsäure und Platinchlorid giebt das Chlorhydrat in wässriger Lösung schwer lösliche, gut krystallisierende Salze.

Das Pikrat,

$$C_{16}H_{16}N_2S,\ C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

krystallisiert aus Alkohol in sehr schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1993 g Substanz lieferten bei 23,5° und 752 mm Barometerstand 25,3 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{22}H_{19}SN_5O_7$		Gefunden
N	14,08	14,18 pCt.

Das Chloroplatinat,

$$(C_{16}H_{16}N_2S,\ HCl)_2PtCl_4,$$

fällt als hellgelber mikrokrystallinischer Niederschlag. Es schmilzt bei 182° unter Zersetzung.

Die Platinbestimmung ergab:

0,2218 g Substanz lieferten 0,0457 g Pt.

Ber. für $C_{32}H_{34}N_4S_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	20,57	20,61 pCt.

Spaltung des Styrylphenyl-ψ-thioharnstoffs.

Um womöglich die Constitution der Base aufzuklären, wurde versucht, dieselbe mit Salzsäure zu spalten.

Ich erhitzte 1 g der Base mit 10 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 200°. Beim Oeffnen des Rohres war starker Druck vorhanden. Das entströmende Gas enthielt sehr viel Schwefelwasserstoff. Die Base hatte also eine tiefgehende Spaltung erfahren. In der Flüssigkeit konnte nur salzsaures Anilin mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Oxydation des Styrylphenyl-ψ-thioharnstoffs.

Es wurde zunächst die von Andreasch [1]) angegebene Methode versucht. Die Base wird in einem Gemisch von gleichen Theilen roher Salzsäure und Wasser gelöst und mit der äquimolekularen Menge Kaliumchlorat unter gelindem Erwärmen versetzt. Die Flüssigkeit erhitzte sich sehr stark. Nach Beendigung der Reaktion wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. In der alkoholischen Lösung befand sich der grösste Theil der angewandten Substanz unverändert. Irgend welche Oxydationsprodukte waren nicht zu erhalten. Die Chlorsäure hatte also entweder garnicht oder nur auf einen kleinen Theil der Base eingewirkt, indem sie den letzteren völlig zerstörte.

Bei einem zweiten Versuch setzte ich zu einer salzsauren Lösung der Base die berechnete Menge Kaliumpermanganat in Lösung hinzu. Dasselbe wurde beim Erwärmen vollständig entfärbt. Aber auch ein grosser Ueberschuss von Kaliumpermanganat wird noch mit Leichtigkeit reduciert. Auch bei dieser Methode scheint das Oxydationsmittel immer nur einen kleinen Theil der Base anzugreifen, und diesen dann gleich völlig

[1]) Monatsh. f. Ch. 4, pag. 134.

zu oxydieren, denn aus der Lösung konnte niemals ein anderes Produkt erhalten werden, als die unveränderte Base, weder wenn nur die berechnete Menge von Kaliumpermanganat angewandt worden war, noch bei einem Ueberschuss des letzteren.

Dann wurde zu einer salzsauren Lösung der Base Chlorwasser, sowie in einem anderen Versuch zu einer bromwasserstoffsauren Lösung Bromwasser hinzugefügt und bis zur Lösung des entstandenen Niederschlages digeriert. Dann wurde eine weitere Menge Chlor- oder Bromwasser hinzugefügt und so fortgefahren, bis auf erneuten Zusatz von Halogen kein Niederschlag mehr entstand. In beiden Fällen war die Substanz völlig verändert worden, aber das Oxydationsprodukt war eine braune harzige Masse, die in der Kälte glasig hart wurde, aus der aber kein brauchbares Produkt zu erhalten war.

Chromsäure wirkte überhaupt nicht ein.

Auch stundenlanges Kochen mit concentrierter Salpetersäure am Rückflusskühler führte zu keinem Resultat.

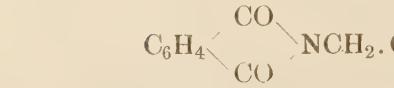
Es ist daher leider nicht gelungen, festzustellen, welcher der beiden vorher angegebenen Formeln die Constitution der Base entspricht.

8. Anlagerungsversuche.

Alle Styrylverbindungen zeigen sich deutlich als ungesättigte Verbindungen dadurch, dass sie zum Beispiel Brom schon in der Kälte mit grösster Leichtigkeit absorbieren. Aus den erhaltenen Produkten liessen sich jedoch meist keine krystallisierenden Produkte isolieren. Nur beim Styrylphtalimid gelangte ich durch Anlage-

rung von Brom zu wohl charakterisierten Verbindungen, und zwar entstehen hier:

Zwei isomere Styrylphtalimiddibromide,



3 g Styrylphtalimid werden in mässig warmem Chloroform gelöst und unter starkem Kühlen mit 1,8 g Brom (1 Mol. auf 1 Mol. der Styrylverbindung) versetzt. Das Brom wird völlig absorbiert, ohne dass eine Entwicklung von Bromwasserstoff auftritt. Lässt man das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten, so bleibt eine weisse schmierige Masse zurück, die jedoch durch wenig Schwefelkohlenstoff oder Eisessig krystallinisch wird. Dieselbe wird pulverisiert und, mit wenig Eisessig verrieben, auf Thon gestrichen. Es hinterblieb ein weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, das bei 115° theilweise, aber erst bei etwa 150° völlig schmolz. Es war daher anzunehmen, dass ein Gemenge zweier verschiedener Körper vorlag.

In der That gelang es, diese beiden Körper, die sich nach den Analysen als zwei isomere Bromadditionsprodukte von der vorausgesetzten Formel erwiesen, zu trennen. Löst man das Reaktionsprodukt in siedendem Essigester, so fällt beim Erkalten ein Körper aus, der bei etwa 160° schmilzt.

Versetzt man den Essigester nach dem Abfiltrieren mit etwa dem zwanzigfachen Volumen Ligroïn, so fällt ein zweiter Körper, der bei circa 115° schmilzt.

Der höher schmelzende Körper wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren aus siedendem Eisessig in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 165° erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1360 g Substanz lieferten 0,2415 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.

II. 0,2422 g Substanz lieferten bei 20° und 758,7 mm Barometerstand 7.4 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,2422 g Substanz lieferten 0,2151 g AgBr.

Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2Br_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	48,34	48,43	—	—	pCt.
H	3,08	3,19	—	—	»
N	3,32	—	3,51	—	»
Br	37,67	—	—	37,52	»

Um den niedriger schmelzenden Körper zu reinigen, löste ich denselben in sehr wenig siedendem Toluol und setzte darauf Ligroïn zu, bis sich die Lösung deutlich trübte. Nach einigem Stehen schieden sich braune Flocken aus. Hierauf wurde die Flüssigkeit filtriert und einer möglichst starken Kälte ausgesetzt. Im Laufe mehrerer Tage krystallisiert aus der Lösung ein Körper in farblosen Krystallwarzen. Derselbe zeigt den Schmelzpunkt 117°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2157 g Substanz lieferten 0,3794 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

II. 0,1703 g Substanz lieferten bei 20° und 756,5 mm Barometerstand 5,5 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,2464 g Substanz lieferten 0,2177 g AgBr.

Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2Br_2$		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	48,34	47,97	—	—	pCt.
H	3,08	3,22	—	—	»
N	3,32	—	3,69	—	»
Br	37,67	—	—	37,33	»

Wie die Analysen zeigen, sind die beiden durch Addition von Brom an Styrylphtalimid entstehenden Körper gleich zusammengesetzt. Es muss dahingestellt bleiben, ob die beiden Körper stereoisomer sind. Sie würden dann in demselben Verhältnis zu einander stehen, wie die von Pückert[1]) und Wislicenus[2]) erhaltenen Dibromide der Angelika- und Tiglinsäure.

Ein Versuch, das Styrylphtalimiddibromid durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Einschlussrohr auf 150° in Phtalsäure und das Bromhydrat des Styrylamindibromids zu spalten, führte zu keinem Ergebnis.

Ebenso waren alle Versuche, Halogenwasserstoff durch Erhitzen im Rohr an Styrylverbindungen anzulagern, ohne Erfolg, da stets nur harzige Produkte entstanden.

9. Di- und Tristyrylverbindungen.

Trennung der Chlorhydrate des sekundären und tertiären Styrylamins.

Wie schon erwähnt, entsteht bei der Darstellung des Styrylamins aus Styrylchlorid und alkoholischem Ammoniak die primäre Base nur zum kleinsten Theil als in kaltem Wasser leicht lösliches Chlorhydrat. Nachdem aus dem unlöslichen Rückstand die schmierigen Nebenprodukte, wie vorher beschrieben, durch Ausschütteln mit Aether entfernt sind, behält man ein schneeweisses krystallinisches Pulver, das, wie sich herausstellte, noch nicht einheitlich ist, sondern aus zwei verschiedenen Körpern besteht. Versucht man nämlich,

[1]) Ann. 250, pag. 240.
[2]) Ann. 272, pag. 1.

dasselbe in mässigen Mengen Essigester zu lösen, so geht etwa die Hälfte mit grosser Leichtigkeit in Lösung, während der Rückstand erst in ausserordentlich viel grösseren Mengen Essigester löslich ist. Man erwärmt also mit wenig Essigester, filtriert die Lösung ab und wäscht den Rückstand mit kaltem Essigester aus. Beim Versetzen der Lösung mit Ligroïn und starken Abkühlen derselben erhält man eine Krystallisaton eines unter 100° schmelzenden Körpers, während der Rückstand erst über 200° schmilzt. Beide Körper geben mit Alkali halogenfreie Basen, sind also deren Chlorhydrate, und zwar, wie die Analysen ergaben, die des Di- und Tristyrylamins.

a) Distyrylamin,

$$NH\begin{<}{CH_2 . CH : CH . C_6H_5 \atop CH_2 . CH : CH . C_6H_5}.$$

Der in Essigester unlösliche Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus heissem absolutem Alkohol gereinigt, in siedendem Wasser unter geringem Salzsäurezusatz gelöst und mit überschüssiger heisser Kalilauge versetzt. Es scheidet sich das Distyrylamin als farbloses, sehr hoch siedendes Oel aus.

Salze des Distyrylamins.

Das Chlorhydrat,

$$(C_6H_5CH : CH . CH_2)_2NH, HCl,$$

krystallisiert aus heissem Alkohol in schneeweissen grossen Schuppen, die bei 223° unter Bräunung schmelzen. Dasselbe ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. In heissem Wasser löst es sich unter theilweiser Dissociation und Trübung, bei geringem Zusatz von Salzsäure dagegen klar auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1925 g Substanz lieferten 0,5355 g CO_2 und 0,1253 g H_2O.

II. 0,1752 g Substanz lieferten bei 18° und 763,1 mm Barometerstand 7,8 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0,1877 g Substanz lieferten 0,0951 g AgCl.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}NCl$	Gefunden I.	II.	III.	
C	75,66	75,87	—	—	pCt.
H	7,01	7,23	—	—	»
N	4,90	—	5,18	—	»
Cl	12,43	—	—	12,54	»

Das Pikrat,

$(C_6H_5CH:CH.CH_2)_2NH$, $C_6H_2(NO_2)_3OH$,

krystallisiert aus Alkohol in langen gelben Nadeln, die in Wasser sehr schwer löslich sind und bei 126° schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1823 g Substanz lieferten bei 18° und 743,9 mm Barometerstand 19,0 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_7$		Gefunden
N	11,72	11,83 pCt.

Erhitzt man das Chlorhydrat in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Amylnitrit, so erhält man ein fast farbloses Oel. Dasselbe wird in der Kälte zähflüssig und nach monatelangem Stehen auch theilweise krystallinisch fest, lässt sich aber aus keinem Lösungsmittel umkrystallisieren. Der Körper ist aller Wahrscheinlichkeit nach das Nitrosodistyrylamin.

b) Tristyrylamin,

$$N\begin{cases}CH_2 . CH : CH . C_6H_5\\ CH_2 . CH : CH . C_6H_5\\ CH_2 . CH : CH . C_6H_5\end{cases}.$$

Der in Essigester leicht lösliche Theil der oben erwähnten Nebenprodukte der Styrylamindarstellung wird durch Umkrystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroïn gereinigt, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit festem Kaliumhydrat versetzt. In kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt. Man trocknet durch Aufstreichen auf Thon und entfernt dann das überschüssige Kali sowie das Kaliumchlorid durch Auswaschen mit Wasser. Der Rückstand krystallisiert aus heissem absolutem Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 89° schmelzen und das freie Tristyrylamin sind.

Dieselben sind schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1849 g Substanz lieferten 0,6029 g CO_2 und 0,1275 g H_2O.

II. 0,2127 g Substanz lieferten bei 22,5° und 767,5 mm Barometerstand 7,1 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $C_{27}H_{27}N$	Gefunden I.	II.	
C	88,77	88,93	—	pCt.
H	7,40	7,66	—	»
N	3,84	—	3,83	»

Salze des Tristyrylamins.

Das Chlorhydrat,

$$(C_6H_5CH : CH . CH_2)_3N, HCl,$$

ist durch Umkrystallisieren aus dem Rohprodukt nicht so rein zu erhalten, dass es einen bestimmten Schmelz-

punkt hat, da es nicht gelingt, auf diese Weise die letzten Spuren des Distyrylaminchlorhydrats zu entfernen. Man erhält es im Zustande völliger Reinheit, wenn man auf die vorherbeschriebene Weise die freie Base darstellt und reinigt, und deren ätherische Lösung mit Salzsäure schüttelt.

Es scheidet sich hierbei zwischen beiden Flüssigkeiten als weisses krystallinisches Pulver ab und schmilzt nach noch einmaligem Umkrystallisieren glatt bei 101°. Dasselbe ist unlöslich in Aether, Ligroïn und kaltem Wasser, sehr leicht löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1845 g Substanz lieferten 0,1321 g AgCl.

Ber. für $C_{27}H_{28}NCl$	Gefunden
Cl 17,62	17,71 pCt.

c) *Tristyrylmethylammoniumhydrat*,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : CH . CH_2 \\ C_6H_5 . CH : CH . CH_2 \\ C_6H_5 . CH : CH . CH_2 \end{matrix} \!\!> N \!\!< \begin{matrix} CH_3 \\ \\ OH. \end{matrix}$$

Man erhält dasselbe als eine starke Base in wässriger Lösung, wenn man das nachstehend beschriebene Jodid in einer Lösung von gleichen Theilen Methylalkohol und Wasser mit Silberoxyd kocht und nach dem Filtrieren den Methylalkohol verjagt.

Salze des Tristyrylammoniumhydrats.

Das Jodid,

$$(C_6H_5CH : CH . CH_2)_3CH_3NJ,$$

wird erhalten, wenn man Tristyrylamin mit einem Ueberschuss von Jodmethyl erwärmt. Es tritt unter starker Erwärmung eine heftige Reaktion ein. Nach dem Er-

kalten erstarrt der ganze Inhalt des Kolbens zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus heissem Methylalkohol mehrmals umkrystallisiert wird.

Der Körper krystallisiert in sehr schön ausgebildeten sechsseitigen Säulen, die sich an der Luft oberflächlich gelb färben und bei 129—130° schmelzen.

Eine Jodbestimmung ergab:

0,3266 g Substanz lieferten 0,2481 g AgJ.

Ber. für $C_{28}H_{30}NJ$	Gefunden
J 41,29	41,05 pCt.

Das Chlorid,

$$(C_6H_5 . CH : CH . CH_2)_3CH_3NCl,$$

wird erhalten, wenn man das Jodid in wässrig-methylalkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von frisch gefälltem Chlorsilber kocht. Es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, das bei 166° schmilzt.

Die Chlorbestimmung ergab:

0,1766 g Substanz lieferten 0,1163 g AgCl.

Ber. für $C_{28}H_{30}NCl$	Gefunden
Cl 16,47	16,39 pCt.

Das Chloroplatinat,

$$([C_6H_5 . CH : CH . CH_2]_3CH_3N)_2PtCl_6,$$

fällt als in Wasser unlöslicher gelber Niederschlag. Es schmilzt bei 195°.

Eine Platinbestimmung ergab:

0,2049 g Substanz lieferten 0,0340 g Pt.

Ber. für $C_{56}H_{60}N_2PtCl_6$	Gefunden
Pt 16,64	16,59 pCt.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin Ostern 1892 unter den Augen des unvergesslichen A. W. von Hofmann begonnen. Es sei mir daher gestattet, an dieser Stelle mit inniger Dankbarkeit des Dahingeschiedenen zu gedenken.

Vollendet wurde die Arbeit im Wintersemester 1892/93. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem jetzigen Leiter des Instituts Herrn Prof. Dr. E. Fischer für sein liebenswürdiges Entgegenkommen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. S. Gabriel, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit unternommen wurde, herzlich für die wertvollen Ratschläge und die unausgesetzte Aufmerksamkeit, die er meinen Untersuchungen schenkte.

Thesen.

I.

Die Clausius'sche Theorie gibt die beste Erklärung für die chemische Elektrolyse.

II.

Die physiologische Wirkung chemischer Körper ist abhängig von der Constitution.

III.

Realbildung und Gymnasialbildung befähigen in gleicher Weise zum Studium.

Vita.

Natus sum, Theodorus Posner, Berolinensis, die XVIII. mensis Februarii a. MDCCCLXXI patre Isidoro, matre Francisca, quos vivos magnopere laetor. Fidem profiteor mosaïcam.

In gymnasio reali Luisiano cum inferiores classes frequentavissem, in quintam minorem gymnasii realis quod dicitur »Falk« receptus sum. Hanc scholam maturitatis testimonio praeditus reliqui autumno anni MDCCCLXXXIX. Deinde civis almae matris Fridericae Guilelmae Berolinensis inscriptus sum studiisque me dedi per tria semestria chemicis, physicis, mineralogicis, philosophicis. Anno MDCCCLXXXXI Bonnam me contuli studiaque in universitate Friderica-Guilelma Rhenana continuavi, unde Berolinum reversus adhuc civis academicus huius universitatis fui.

Docuerunt me viri illustrissimi Berolini: du Bois-Reymond, Dilthey, Gabriel, A. G. de Hofmann (†), Klein, Kundt, Landolt, Paulsen, Preyer, Pringsheim, Rammelsberg, Tiemann, Wichelhaus, Zeller; Bonnae: Anschütz, Bredt, Fuchs, Hertz, Kekulé, Klinger. Exercitationibus chemicis, physicis, mineralogicis in laboratoriis interfui virorum praeclarissimorum: Landolt, Rammelsberg, Kekulé, A. G. de Hofmann (†), E. Fischer; Kundt, Hertz; Klein. Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas.